

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP402159336A
PAT-NO: JP402159336A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02159336 A
TITLE: NODULAR CORROSION-RESISTANT ZIRCONIUM ALLOY

PUBN-DATE: June 19, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ANADA, HIROYUKI

SHIDA, YOSHIAKI

KODAMA, TSUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO METAL IND LTD

N/A

APPL-NO: JP63313181

APPL-DATE: December 12, 1988

INT-CL_(IPC): C22C016/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the nodular corrosion resistance of the title alloy in the environment of being brought into contact with high temp.-high pressure water or steam by adding small amounts of Ru, Rh, Pd, Pt and Au to a Zr alloy contg. specific amounts of Sn, Fe and Cr.

CONSTITUTION: The Zr alloy used in a nuclear reactor or the like is formed with, by weight, 0.20 to 1.70% Sn, 0.05 to 0.50% Fe, 0.05 to 0.30% Cr, total 0.005 to 3.00% of one or more kinds selected from Ru, Rh, Pd, Pt and Au and the balance Zr with inevitable impurities. If required, 0.01 to 0.10% Ni or furthermore 0.05 to 1.50% Nb are incorporated thereto. By the above compsn., nodular corrosion resistance satisfied under severe corrosive conditions can be obtd. Thus, corrosion resistance satisfied even in reactor primary water or the like can be shown.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-159336

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月19日

C 22 C 16/00

8825-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐ノジュラー腐食性ジルコニウム合金

⑯ 特 願 昭63-313181

⑰ 出 願 昭63(1988)12月12日

⑱ 発 明 者 穴 田 博 之 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑲ 発 明 者 志 田 善 明 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑳ 発 明 者 小 玉 強 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

耐ノジュラー腐食性ジルコニウム合金

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で

Sn : 0.20 ~ 1.70%、Fe: 0.05 ~ 0.50%、

Cr : 0.05 ~ 0.30%、

Ru、Rh、Pd、Pt、およびAuから成る群から選ばれた一種または二種以上、合計で0.005 ~ 3.00%、および

残留Zrと不可避不純物

からなる耐ノジュラー腐食性ジルコニウム合金。

(2) さらにNi: 0.01 ~ 0.10%を含有する請求項1

記載の耐ノジュラー腐食性ジルコニウム合金。

(3) さらにNb: 0.05 ~ 1.50%を含有する請求項1

または2記載の耐ノジュラー腐食性ジルコニウム合金。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐ノジュラー腐食性を有するジルコ

ニウム合金、特に原子炉におけるような高温・高圧の水または水蒸気環境中で使用するのに適する耐ノジュラー腐食性ジルコニウム合金に関する。

(従来の技術)

従来より、ジルコニウム合金は、小さい熱中性子吸収断面積、適度な機械的性質、良好な耐食性等の優れた特性を有することにより軽水炉燃料被覆管等の炉心材料として用いられている。特に燃料被覆管として商業的に使用されてきた合金には、ジルカロイ-2 (JIS H4751 Zr TN 802D) およびジルカロイ-4 (JIS H4751 Zr TN 804D) 合金がある。

ところで、実際の原子炉内でこれらジルコニウム合金の受ける問題点の一つに耐食性の問題がある。特に、沸騰水型原子炉(BWR)の炉水環境では管外周に均一な膜厚をもつ酸化膜と、さらに直径1~2mm程度のこぶ状酸化物とが生成する。後者のこぶ状酸化物の生成は特に「ノジュラー腐食」と呼ばれている。これらの形態の腐食のうちノジュラー腐食は生成酸化物の膜厚も厚く燃料棒の健全性を保持する上で特に問題視されている。

これまでもかかるノジュラー腐食防止を目的としていくつかの対策が提案されている。例えば以下に述べるような対策がある。

(1) ジルカロイ-2またはジルカロイ-4の素管または製管途中段階にある管の外面のみを($\alpha + \beta$)相または β 相温度領域まで加熱後急冷することでジルカロイ合金(以下、ジルカロイ-2およびジルカロイ-4の総称とする)中に析出する金属間化合物の分布や大きさ等を変化させることで耐ノジュラー腐食性を向上させる方法(特開昭51-110411号)。

この方法は、ジルカロイ合金中の金属間化合物($ZrCr_2$ 系化合物、 Zr_3Ni 系化合物)がジルコニウム母材中に微細均一に分布していると、ジルコニウム合金のノジュラー耐食性が良好となることに基づく。しかしながら、この提案による方法においては、管外面のみ急冷処理を行うという面倒な工程を加える必要があり設備新設費用、検査費用等相当なコストアップが免れない。また、加熱温度、冷却速度等を厳重に管理することが必要で

る状況となってきた。

したがって、本発明の目的は、従来のジルコニウム合金より一層優れた耐ノジュラー腐食性を有するジルコニウム合金を提供することである。

(課題を解決するための手段)

従来からのジルカロイ合金にあってもすでに述べたように、耐ノジュラー腐食性向上のため、Fe、Cr、Ni等が添加されているが、実際の原子炉内ではノジュラー腐食が発生していることが報告されている。例えば、前述したNb添加ジルコニウム合金でも厳しい炉外ノジュラー耐食性試験(例えば530℃×105 kg/cm²×24hr水蒸気中)では十分にノジュラー腐食を抑制できなかった。

そこで、本発明者らは、種々検討を重ねて実験を繰り返したところ、上記ジルコニウム合金にRu(ルテニウム)、Rh(ロジウム)、Pd(パラジウム)、Pt(白金)、Au(金)を1種または2種以上添加することによって、耐ノジュラー腐食性を向上させることができることを知り、本発明を完成した。

($\alpha + \beta$)相温度以上の加熱および十分な冷却速度を確保しないと耐ノジュラー腐食性改善にはつながらず、かつこの方法だけではジルカロイ合金の耐ノジュラー腐食性は十分改善されたとはいえない。

(2) 新合金の提案

ジルカロイ-2またはジルカロイ-4合金にさらに0.05~1.0%のNbを含有させて耐ノジュラー腐食性を向上させた合金(特開昭60-36640号)がある。

この合金は、耐ノジュラー腐食性の良好なジルコニウム-ニオブ合金と従来からのジルカロイ合金を組合わせたものであり、相当の耐ノジュラー腐食性の改善効果がみられるが、しかし、今後予想される原子炉燃料棒等の使用期間の長期化に対応可能なほどに十分耐食性が改善されているとはいえない。

(発明が解決しようとする課題)

このように、耐ノジュラー腐食性については今後ともより厳しい条件下での特性改善が求められ

ここに、本発明は、重量%で

Sn: 0.20 ~ 1.70%、Fe: 0.05 ~ 0.50%、

Cr: 0.05 ~ 0.30%、

Ru、Rh、Pd、Pt、およびAuから成る群から選ばれた一種または二種以上、合計で0.005 ~ 3.00%、および

残留Zrと不可避不純物

からなる耐ノジュラー腐食性ジルコニウム合金である。

本発明の好適態様によれば、さらにNi: 0.01 ~ 0.10%および/またはNb: 0.05 ~ 1.50%を含有するようにしてもよい。

(作用)

次に、本発明において合金組成を上述のように限定した理由について述べる。なお、本明細書において特にことわりがない限り、「%」は「重量%」を意味する。

Sn:

スポンジジルコニウム中にもともと含有される不純物窒素やジルコニウム合金製造中に溶融合金

が大気等から吸収する不純物窒素は耐ノジュラー腐食性に悪影響を及ぼす。この悪影響を解消するのがSnの作用である。しかし、スポンジジルコニウム中の窒素量は、現在では、約20 ppm程度と低く抑えられており、製造工程中の窒素ガス吸収も焼鈍を高真空中で行う等の配慮によりほとんどないと言えるほど低く管理されている。このため添加するSnの下限は0.20%でその機能を十分発揮する。しかし、Snの効果はあくまでも窒素の悪影響を相殺する機能を有するものでSn自身は耐食性向上効果を有せず、むしろ多量添加はかえって劣化効果に転ずる。したがって、現在のジルコニウム合金の窒素レベルから考慮して1.70%を上限とすれば十分である。

Fe:

Feは耐ノジュラー腐食性を向上させる元素であり、添加量増加に伴い耐ノジュラー腐食性が向上する効果がある。この効果の認められる量を下限とし、それを0.05%と定める。しかしFeはジルコニウムと金属間化合物を形成しその大きさや分布

あって、Niを添加する場合、そのNi添加量の上限は0.10%にとどめる。

Nb:

Nbも本発明にあって所望添加成分であって、耐ノジュラー腐食性の向上に有効である。しかし、Nbは、熱中性子吸収断面積が大きく、余り多量に含有することは望ましくない。したがって、Nb添加により耐ノジュラー腐食性改良効果のあらわれる0.05%を下限とし、一方、上限は1.50%に抑える。

Ru、Rh、Pd、Pt、Au:

これらの元素は少なくとも一種添加される。本発明合金にあって耐ノジュラー腐食性に対し、いずれも同等の改善効果を有すると考えられる。添加元素としてはいずれを選択することも可能で二種以上複合添加してもよい。一種添加および二種以上の添加のいずれの場合にあってても添加量合計が0.005%から耐ノジュラー腐食性の改良効果を示す。添加量増加により耐ノジュラー腐食性は向上するが、これらの元素はいずれも高価な元素で

が熱処理条件により複雑に変化して耐ノジュラー腐食性に影響を及ぼす。このため多量添加は熱処理に対する感受性を必要以上に高める可能性があり、また冷間加工性も劣るようになる。以上を考慮しFe添加量の上限を0.50%とする。

Cr:

CrはFeと同様に本発明合金の耐ノジュラー腐食性向上に有効な元素で、その添加量の増加に伴いその改善効果は大きくなる。Crの添加効果は0.05%程度から現れるため、この量を下限とする。CrもFeと同様に金属間化合物を生成するため熱処理感受性を高める効果を有し、余り多量の添加は好ましくない。したがって、上限を0.30%とする。

Ni:

Niは、本発明にかかる合金において所望添加成分であって、耐ノジュラー腐食性向上に少量添加で効果をあらわす。その添加効果を示す下限は0.01%である。しかしNi添加により腐食反応下で発生する水素を母材に吸収する割合が増加し、水素脆化等の悪影響をもたらす。このため本発明に

あり、しかもそれらの配合によって水素吸収量が増加することから上限は3.00%とする。

その他、不可避不純物としては、窒素、Siなどが含有されるが、それらは不純物量である限り、特に制限はない。通常のジルコニウム合金のレベル程度であれば問題はない。

次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

実施例

第1表に示すように、各添加成分の含有量を種々変化させた組成を有する合金をそれぞれ溶製し、板材に加工してから焼鈍後、耐ノジュラー腐食性試験を行い、各添加成分の耐ノジュラー腐食性への影響を調査した。

インゴットの溶製はアルゴンアーク溶解炉を用いて行い、約500gの小型インゴットを溶製した。各々のインゴット組成の分析値は、第1表に示す通りで、以下に示す工程に従い板材に加工した後腐食試験片を採取した。

なお、比較のためジルカロイ-2 (JIS Zr 1H

8020 相当)およびジルカロイ-4(JIS Zr TN 8040 相当)の試験片も同様にして作製し、同様の腐食試験を行った。

(加工工程)

- ①溶体化処理 1050℃×2hr→水焼入
- ②熱間圧延 700℃加熱、圧延率約60%
- ③中間焼鈍 650℃×2hr
- ④冷間圧延 圧延率約75%、約1.5mm厚
- ⑤焼 鈍 650℃×2hr

(試験片)

1.5mm 厚、20mm幅、30mm長さの板状試験片の全面をペーパー (#600 以上) 研磨した後、表面を酸洗し、十分水洗してから腐食試験に供した。

(腐食試験)

温度 : 560℃
 圧力 : 105 kgf/cm²
 暴露時間: 200時間

耐ノジュラー腐食性評価試験法としては、従来より500℃以上の高温高圧水蒸気中で耐食性を評価する方法が一般的であるが、本例では、耐ノジ

ュラー腐食性を評価する上で特に厳しい条件を選び560℃、105 kgf/cm²、200 時間試験を行いノジュラー耐食性をノジュラー発生の有無を目視により判定した。

結果を第1表にまとめて示す。本発明合金にはいずれもノジュラー腐食の発生は認められず耐食性は良好でありRu、Rh、Rd、Pt、Auの添加の有効性が認められた。

(以下余白)

第 1 表

No	添 加 元 素 (wt%, -無添加)										ノジュラー の有無	備 考
	Sn	Cr	Fe	Ni	Nb	Ru	Rh	Pd	Pt	Au		
1	0.20	0.05	0.06	—	—	0.005	—	—	—	—	○	
2	0.50	0.11	0.18	—	—	0.010	—	—	—	—	○	
3 本	1.65	0.27	0.48	0.01	—	0.210	—	—	—	—	○	
4	1.21	0.12	0.15	0.08	0.06	2.982	—	—	—	—	○	
5 発	0.21	0.29	0.07	—	—	—	0.006	—	—	—	○	
6	0.50	0.25	0.30	—	0.05	—	0.015	—	—	—	○	
7 別	1.01	0.12	0.19	0.01	1.45	—	0.332	—	—	—	○	
8	1.21	0.11	0.21	0.02	—	—	2.820	—	—	—	○	
9 合	0.25	0.05	0.45	—	—	—	—	0.005	—	—	○	
10	1.28	0.11	0.18	—	—	—	—	0.010	—	—	○	
11 金	1.21	0.12	0.20	0.01	0.07	—	—	0.021	—	—	○	
12	1.30	0.10	0.15	0.08	—	—	—	0.083	—	—	○	
13	1.25	0.11	0.17	0.09	1.05	—	—	0.511	—	—	○	
14	1.31	0.12	0.13	—	1.47	—	—	2.553	—	—	○	
15	1.26	0.18	0.15	—	—	—	—	—	0.007	—	○	
16	1.51	0.10	0.20	0.03	—	—	—	—	0.014	—	○	
17	1.32	0.11	0.15	—	0.15	—	—	—	2.723	—	○	
18	1.01	0.15	0.22	—	—	—	—	—	—	0.006	○	
19	1.21	0.11	0.20	0.05	—	—	—	—	—	1.492	○	
20	1.35	0.15	0.08	—	0.05	—	—	—	—	2.721	○	

(図1表つづき)

No		添 加 元 素 (wt%, 一無添加)										ノジューラー の有無	備 考
		Se	Cr	Fe	Ni	Nb	Re	Rh	Pd	Pt	Au		
21	本 純 明 合 金	1.01	0.10	0.06	0.04	—	0.007	0.015	—	—	—	○	
22		1.27	0.11	0.12	—	—	—	0.011	0.018	—	—	○	
23		1.51	0.07	0.47	0.09	—	—	—	0.172	1.291	—	○	
24		1.16	0.09	0.20	—	—	—	—	—	0.059	2.726	○	
25		1.02	0.11	0.18	0.07	—	0.011	0.024	0.141	—	—	○	
26		1.12	0.14	0.21	—	0.41	—	0.032	0.211	0.173	—	○	
27		1.33	0.14	0.20	—	—	0.025	—	0.115	0.291	1.240	○	
28		1.23	0.15	0.21	0.10	0.83	0.007	1.806	0.531	0.242	0.076	○	
25	従 来	1.45	0.10	0.18	0.05	—	—	—	—	—	—	×	JIS Zr TN 8020
26	合 金	1.51	0.11	0.21	—	—	—	—	—	—	—	×	JIS Zr TN 8040
27	比	0.18	0.03	0.04	0.003	0.02	0.001	0.002	0.003	—	—	×	
28	較	0.13	0.01	—	—	0.01	—	—	0.051	0.021	0.003	×	
29	合	1.31	0.11	0.21	0.05	0.11	0.001	—	0.002	—	—	×	
30	金	1.35	0.14	0.20	—	—	—	0.003	—	0.001	—	×	
31		1.62	0.27	0.44	0.08	—	—	0.001	—	—	0.002	×	

(注) ○: ノジューラー腐食発生なし、×: ノジューラー腐食発生。

(発明の効果)

以上の実施例によっても確認されたように、本発明にかかる合金は高温高圧の水または水蒸気に長時間接する環境中でも十分な耐ノジューラー腐食性を有する。特に、従来より一層過酷な腐食条件下でも満足すべき耐ノジューラー腐食性が得られたことから、原子炉1次水中におけるようなより過酷な条件下でも満足すべき耐食性能を発揮して実用可能であり、その実際上の利益は大きい。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広 瀬 章 一 (外1名)